

4/5/13

Best Available Copy

012186425

WPI Acc No: 1998-603338/199851

XRAM Acc No: C98-180781

Biodegradable resin composition - comprises aliphatic
polyester resin(s), vegetable fibre(s) and alkaline earth metal oxide(s)

Patent Assignee: OKURA IND CO LTD (OKUR)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10273582	A	19981013	JP 9777268	A	19970328	199851 B
JP 3634937	B2	20050330	JP 9777268	A	19970328	200522

Priority Applications (No Type Date): JP 9777268 A 19970328

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10273582	A	5	C08L-067/00	
JP 3634937	B2	8	C08L-067/00	Previous Publ. patent JP 10273582

Abstract (Basic): JP 10273582 A

A biodegradable resin compsn. (I) comprises: (A) an aliphatic
polyester resin(s) (99-70 pts. wt.); (B) vegetable fibre(s) (1-30 pts.
wt.); and (C) alkaline earth metal oxide(s).

USE - (I) is useful as a material for the preparation of films,
sheets, plates, bottles, etc.

ADVANTAGE - (I) has good biodegradability which can be controlled
by readily varying the ratio of (A)/(B). (I) can be prepared from
available and cheap materials.

Dwg.0/0

Title Terms: BIODEGRADABLE; RESIN; COMPOSITION; COMPRISE; ALIPHATIC;
POLYESTER; RESIN; VEGETABLE; FIBRE; ALKALINE; EARTH; METAL; OXIDE

Derwent Class: A23; A92

International Patent Class (Main): C08L-067/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/22; C08K-007/02;
C08L-097/02

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-273582

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁶
 C 08 L 67/00
 C 08 K 3/22
 7/02
 C 08 L 97/02

識別記号
 ZAB

F I
 C 08 L 67/00
 C 08 K 3/22
 7/02
 C 08 L 97/02

ZAB

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-77268

(22)出願日 平成9年(1997)3月28日

(71)出願人 000206473
 大倉工業株式会社
 香川県丸亀市中津町1515番地
 (72)発明者 田中 住典
 香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株
 式会社内

(54)【発明の名称】 生分解性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】従来の生分解性プラスチックに比べて低コストで、また生分解速度が速く、しかもその生分解速度の制御が簡便に行える生分解性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】脂肪族ポリエステル樹脂99～70重量部、植物繊維1～30重量部を含み、しかもアルカリ土類金属酸化物が含まれてなることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステル樹脂99～70重量部、植物繊維1～30重量部を含み、さらにアルカリ土類金属酸化物が含まれてなることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、生分解性樹脂組成物に関するもので、更に詳しくは、コストが低減化され、生分解速度がより速く、しかも、生分解速度の制御が可能な生分解性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性樹脂、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂等からなるフィルム、シートあるいは発泡成形品は、その特性を活かして包装用資材、農業用資材、産業用資材等様々な用途に使用されている。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂からなる成形物は化学的に安定であるため、ひとたび自然界に放置された場合、分解するには極めて長い年月を要するという問題があった。従って、それらの廃棄処分をめぐる問題は、近年一種の社会問題ともなっている。

【0003】 このような情勢に鑑み近年、種々の生分解性プラスチックが開発されている。たとえば、ポリオレフィンにコーンスターク等の澱粉質を添加し微生物分解性を付与したもの、また、ポリ-ε-カプロラクトン（PCL）やPHB（ポリヒドロキシブチレート）／PHV（ポリヒドロキシバリレート）共重合体、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル、変性澱粉と変性PVAから成る組成物、あるいはポリマー分子鎖にカルボニル基を導入した光分解性プラスチック等が報告されている。このうち、ポリ-ε-カプロラクトン（PCL）やPHB（ポリヒドロキシブチレート）／PHV（ポリヒドロキシバリレート）共重合体、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルは完全生分解性であることが確認されており、近年注目を集めている。

【0004】 しかしながら、これらの生分解性プラスチックは一般的に高価で、しかも生分解速度の点でも、完全に分解するまでに1年以上の長時間を要するものが多いため、従来から多用されていた非生分解性プラスチックに代替するには至っていないのが現状である。また、生分解性プラスチックの生分解速度は、成型時の加熱・冷却条件を変化させることで結晶構造を制御し、その速度を調節するという方法があるが、一般的には生分解性プラスチックの生分解速度はその分子構造によって一義的に決定されるものである。こうした中、より生分解速度が向上し、しかも簡便な手段で生分解速度の制御を行うことができる生分解性樹脂組成物が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような状

10

20

30

40

50

況に鑑みなされたもので、従来の生分解性プラスチックに比べて低コストで、また生分解速度が速く、しかもその生分解速度の制御が簡便に行える生分解性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】 本発明者らは鋭意研究を重ねた。この結果、脂肪族ポリエステル樹脂、植物繊維、アルカリ土類金属酸化物を所定量含む組成物によって上記目的が達成されることを見出し本発明に達した。すなわち本発明によれば、脂肪族ポリエステル樹脂99～70重量部、植物繊維1～30重量部を含み、さらにアルカリ土類金属酸化物が含まれてなることを特徴とする生分解性樹脂組成物が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられる、脂肪族ポリエステル樹脂は、ポリ乳酸；ポリヒドロキシアルカノエート；ポリ-ε-カプロラクトン等のラクトン樹脂；低分子量脂肪族ジカルボン酸と低分子量脂肪族ジオールから得られるポリエステル等の近年多く開発されているものが挙げられる。

【0008】 一方本発明に用いられる植物繊維は、増量効果によるコスト低下と、生分解速度向上の目的で使用される。脂肪族ポリエステル樹脂に植物繊維が配合されてなる生分解性樹脂組成物から得られる成型体（以下、成型体という）の生分解性は、脂肪族ポリエステル樹脂単独で製造されたものに比べて向上する。これは配合された植物繊維が天然の有機質素材であるため、これを好む微生物が脂肪族ポリエステル樹脂成分に先立ち、先ず植物繊維を分解して全体の形像を崩し、これが脂肪族ポリエステル樹脂成分に対する他の微生物の活動をも活発にする状況を作り出す結果と考えられる。

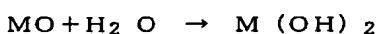
【0009】 更に、植物繊維は水に接触することによって膨潤する。このため植物繊維が配合された本発明の生分解性樹脂組成物から得られる成型体はコンポスト化環境において、上記した植物繊維の膨潤により無数のクラックを生じるようになり、これによって成型体の表面積の著しい増大がもたらされる。このことも本発明の生分解性樹脂組成物の生分解性が著しく向上する理由の一つと思われる。このような植物繊維は特に制限なく、木材を粉碎したものが使用可能であるし、セルロース粉、パルプ粉、あるいは合板工場、ファイバーボード工場から大量に副生されるサンダー粉なども使用可能である。さらには、未利用のまま大量に廃棄される麦わら、稲わら、やしがら、もみがら、古紙、リンター、バガスなどの植物繊維、あるいは、その他のセルロースやリグニンを主成分とするリグノセルロース材料を粉碎したものなども使用可能である。これらの中でも、本発明者らが行った実験の結果から、やしがらを起源とする植物繊維を用いた場合に、生分解速度の向上が最も良好であったことから、やしがらがを起源とする植物繊維が最も好ましい植物繊維の一つであると言える。

【0010】ここで言うやしがらを起源とする植物繊維とは、ココヤシの中果皮（やしがら）から得られるものであって、その製法はココヤシの中果皮（やしがら）の肉質を溶解、除去後、繊維のみを採取し、これから塩分やタンニンを除き、さらに乾燥させて含水率を10%にまで低下させた上、これをプレス機等による加圧により圧縮処理を行った後、ボールミル、ハンマーミル、ジェットミル等の粉碎機を用いて粉碎し、微細化する方法が一例として挙げられる。

【0011】これらの植物繊維は、繊維長が200μ以下に粉碎されたものを用いることが好ましい。さらにこれら植物繊維は加工時の簡便性を向上させる目的で事前にコンパウンド化（マスター・バッチ化）されていることが好ましい。その際ベースとなる樹脂は完全生分解性という観点から脂肪族ポリエステル樹脂、あるいは、変性デンプン系樹脂（例えば、チッソ株式会社製、商品名：ノボン）のような生分解性樹脂がより好ましいが、一部、非生分解部分の残存が許されるような用途にあっては、ポリオレフィン樹脂等の非生分解性樹脂であってもよい。

【0012】植物繊維の配合量は上記脂肪族ポリエステル樹脂と植物繊維の合計量100重量部中、1～30重量部となるように設定される。植物繊維の配合量が1重量部未満であると生分解速度の向上がほとんど見られないとともに、植物繊維による增量効果が僅かなものとなり好ましくない。逆に植物繊維の配合量が30重量部を超えると、組成物の流動性が不良となり成型加工性が不良となるばかりでなく、得られる成型体が脆くなり好ましくない。

【0013】一方、アルカリ土類金属酸化物は生分解性樹脂組成物の成型加工性の向上と、生分解速度の向上を目的として用いられる。アルカリ土類金属酸化物は生分解性樹脂組成物を加熱下に成型加工する際、生分解性樹脂組成物中の植物繊維に含まれる水分との反応によって、下式に示すように自らアルカリ土類金属水酸化物に変化し、この時1分子の水を固定する。そして生成する水酸化物は分解温度が高く、生分解性樹脂組成物の成形温度範囲では分解することができない。



（M：アルカリ土類金属）

従って成型加工時において、アルカリ土類金属酸化物が配合されていない場合に見られるような植物繊維からの水分の放散に起因する発泡現象や目やに現象を回避することができる。さらにアルカリ土類金属酸化物を配合することによって得られる利点は、成型体の生分解速度が向上することである。すなわち、アルカリ土類金属酸化物が水分を吸着して生成するアルカリ土類金属水酸化物が塩基性を示し、生分解性樹脂組成物に含まれる脂肪族ポリエステル樹脂中のエステル基の加水分解を促進する。この結果、生分解性樹脂組成物を加熱成型して得ら

れる成形体は生分解速度が速められるのである。アルカリ土類金属酸化物としてはBeO、MgO、CaO、SrO、BaOが挙げられ、これらが単独、あるいは、組み合わされて使用される。アルカリ土類金属酸化物の配合量は、植物繊維によって生分解性樹脂組成物中に持ち込まれた水分量、および、成形体に必要とされる生分解速度に応じて適宜設定されるものである。すなわち、植物繊維によって生分解性樹脂組成物中に持ち込まれた水分量と化学量論的に等量となる量を基準として、成形加工温度が高い場合や必要とされる生分解速度が早い場合には多めに設定される。逆に成形加工温度が低い場合や必要とされる生分解速度が遅い場合には少なめに設定される。

【0014】なお、一般的にアルカリ土類金属は原子番号が大きくなるにつれて水酸化物の塩基性が強くなる。従って、等モル数で使用する場合、原子番号の大きなアルカリ土類金属酸化物を使うほど、成形体の生分解速度が速くなる。この性質によってもまた成形体の生分解速度を制御できる。アルカリ土類金属酸化物も、加工時の簡便性を向上させる目的で事前にコンパウンド化（マスター・バッチ化）されていることが好ましい。その際ベースとなる樹脂は完全生分解性という観点から脂肪族ポリエステル樹脂、あるいは、変性デンプン系樹脂（例えば、チッソ株式会社製、商品名：ノボン）のような生分解性樹脂がより好ましいが、一部、非生分解部分の残存が許されるような用途にあっては、ポリオレフィン樹脂等の非生分解性樹脂であってもよい。

【0015】尚、本発明では前記した脂肪族ポリエステル樹脂、植物繊維の他、更に必要に応じて通常公知の酸化防止剤、滑剤、防錆剤、着色剤、植物繊維以外の充填剤等の各種添加剤を適宜配合してもさしつかえない。

【0016】以上述べた脂肪族ポリエステル樹脂、植物繊維、アルカリ土類金属酸化物、さらに必要に応じて配合される添加剤により本発明の生分解性樹脂組成物が形成される。該生分解性樹脂組成物は、目的とする成形体の形状により各種成型機により成型される。例えば目的とする成形体がフィルム、シートである場合にはインフレーション式、Tダイ式の押出成型機、あるいはカレンダー式成型機が、板状である場合にはプレス成型機等が、ボトル状である場合にはプロー成型機等が、通常の成型品である場合には射出成型機等が用いられる。

【0017】
【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお本発明において用いた植物繊維、脂肪族ポリエステル樹脂、アルカリ土類金属酸化物は以下の通りである。

【0018】（植物繊維）

・セルロース粉末

ダイセル化学工業（株）製、リグノセルS150tr

（繊維長：0～150μm、大勢繊維長範囲：65～9

5 μm)

・やしがら粉末

ココヤシの中果皮(やしがら)の肉質を溶解、除去後、繊維のみを採取し、これから塩分およびタンニンを除去し、さらに強制乾燥により含水率を10%にまで低下させた上、これをプレス機による加圧により圧縮処理した後、ジェットミルで微細化したもの(繊維長: 0~300 μm 、大勢繊維長範囲: 85~240 μm)。

【0019】(脂肪族ポリエスチル樹脂)

・昭和高分子株式会社製、商品名: ピオノーレ

【0020】(アルカリ土類金属酸化物)

・酸化マグネシウム

・酸化カルシウム

・酸化バリウム

【0021】[製造例1] 脂肪族ポリエスチル樹脂50重量部、セルロース粉末50重量部とを加圧式ニーダーに仕込んで混練の後、ペレット化し、セルロース粉末マスターべッチを得た。なお、得られたマスターべッチにつき赤外線式水分測定器で含水率の測定を行ったところ2.6%であった。

【0022】[製造例2] 脂肪族ポリエスチル樹脂50重量部、ヤシガラ粉末50重量部とを加圧式ニーダーに仕込んで混練の後、ペレット化し、ヤシガラ粉末マスターべッチを得た。なお、得られたマスターべッチにつき赤外線式水分測定器で含水率の測定を行ったところ2.5%であった。

【0023】[製造例3] 酸化マグネシウム50重量部

と脂肪族ポリエスチル樹脂50重量部を加圧式ニーダーに仕込んで混練の後、ペレット化し、酸化マグネシウムマスターべッチを得た。

【0024】[製造例4] 酸化カルシウム50重量部と脂肪族ポリエスチル樹脂50重量部を加圧式ニーダーに仕込んで混練の後、ペレット化し、酸化カルシウムマスターべッチを得た。

【0025】[製造例5] 酸化バリウム50重量部と脂肪族ポリエスチル樹脂50重量部を加圧式ニーダーに仕込んで混練の後、ペレット化し、酸化バリウムマスターべッチを得た。

【0026】[実施例1~8、比較例1~4] 製造例1~5で得られた各マスターべッチ、および脂肪族ポリエスチル樹脂を用いて、植物繊維、脂肪族ポリエスチル樹脂、アルカリ土類金属の構成比が表1の如くなるような組成物を調製した。次いで、これらの組成物をTダイを備えたφ25押出機に供給し、加工温度150°Cの条件下厚み200 μm のシートを成型した。得られたシートの成型加工性を表2に示す。次いでそれぞれの実施例、比較例で得られたシートからサンプルを5枚ずつ切り出し、腐葉土に深さ約50mmで埋設した。そして2週間ごとに各実施例、比較例で得られたシートからサンプルを1枚ずつ採取しその状況を観察した。この結果を表2に併せて示す。

【0027】

【表1】

	脂肪族ポリ エスチル樹脂	植物繊維		アルカリ土類金属酸化物		
		やしがら粉末	セルロース粉末	酸化マグネシウム	酸化カルシウム	酸化バリウム
実施例1	97	3	—	—	0.5	—
実施例2	90	10	—	—	1.5	—
実施例3	70	30	—	—	5.0	—
実施例4	90	10	—	1.1	—	—
実施例5	90	10	—	—	—	4.3
実施例6	90	—	10	—	1.5	—
比較例1	100	—	—	—	—	—
比較例2	90	10	—	—	—	—
比較例3	99.5	0.5	—	—	0.1	—
比較例4	60	40	—	—	6.2	—

【0028】

【表2】

	成型加工時の 状況	生分解性				
		2W	4W	6W	8W	10W
実施例1	良好	A	A	B	C	D
実施例2	良好	A	B	C	D	-
実施例3	良好	B	D	-	-	-
実施例4	良好	A	B	C	C	D
実施例5	良好	A	B	D	-	-
実施例6	良好	A	A	A	B	C
比較例1	良好	A	A	A	A	A
比較例2	気泡、目やに発生	A	A	B	C	D
比較例3	良好	A	A	A	A	A
比較例4	加工困難	-	-	-	-	-

生分解性判断基準

- A : 変化なし
- B : 所々に穴が見られる
- C : いたるところに穴が見られる
- D : 完全に分解

【0029】表2より明らかにように、本発明の生分解性樹脂組成物は加熱成型時における気泡や、目やに等の発生がなく、良好な加工適性を有していることが明らかである。さらに、本発明の生分解性樹脂組成物が成型されてなる成型体は、植物繊維、および／または、アルカリ土類金属酸化物が配合されていない成型体に比べ生分解速度が向上していることが明らかである。

【0030】

【効果】以上説明したように本発明によれば、従来の生分解性プラスチックに比べて低コストで、また生分解速度が速く、しかもその生分解速度の制御が簡便に行える生分解性樹脂組成物が提供される。このように本発明の生分解性樹脂組成物は生分解性プラスチックの実用的な用途展開を推進するものであり産業に利するところ大である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.